

W 1 0 3 5 - 0 3 (7)

**MANUFACTURE OF THERMOPLASTIC POLYESTER PREFORM**

**Patent number:** JP2000117819  
**Publication date:** 2000-04-25  
**Inventor:** MARUHASHI KICHIJI; HAMADA KAZUHISA; HARA  
ATSUSHI; MATSUI YOSHINAO  
**Applicant:** TOYO SEIKAN KAISHA LTD; TOYO BOSEKI  
**Classification:**  
**- international:** *B29B11/00; B29B11/06; B29C47/40; B29C47/76;  
B29C49/02; B29C49/06; B29B11/00; B29C47/38;  
B29C47/76; B29C49/02; B29C49/06; (IPC1-7):  
B29C49/06; B29B11/00; B29C47/40; B29C47/76;  
B29K67/00; B29L22/00*  
**- european:**  
**Application number:** JP19980290541 19981013  
**Priority number(s):** JP19980290541 19981013

[Report a data error here](#)**Abstract of JP2000117819**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain excellent flavor retentivity, hue and a strength by degassing a molten thermoplastic polyester while maintaining it in its molten state as it is, reducing a concentration of an acetaldehyde so that values of intrinsic viscosities before and after the degassing fall within specific ranges, and molding it in a preform. **SOLUTION:** A molten thermoplastic polyester molten and polymerized in a polymerizing unit is degassed while maintaining it in its molten state as it is, a concentration of an acetaldehyde is reduced so that values of intrinsic viscosities before and after the degassing fall within -0.1 to 0.15 dl/g, and the molten polyester after treating is molded in a preform. As the thermoplastic polyester resin, a polyethylene terephthalate is suitable. As the degassing, not higher than a melting temperature of the polyester to not higher than 320 deg.C is preferable. The acetaldehyde is preferably removed in a short time of 0.1 to 10 min under a reduced pressure of 0.01 to 10 Torr. The resin temperature at the time of degassing is preferably 150 to 290 deg.C.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

全項目

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)  
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)  
 (11)【公開番号】特開2000-117819(P2000-117819A)  
 (43)【公開日】平成12年4月25日(2000. 4. 25)  
 (54)【発明の名称】熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法  
 (51)【国際特許分類第7版】

B29C 49/06  
 B29B 11/00  
 B29C 47/40  
 47/76  
 // B29K 67:00  
 B29L 22:00

【F1】

B29C 49/06  
 B29B 11/00  
 B29C 47/40 Z  
 47/76

【審査請求】有  
 【請求項の数】8  
 【出願形態】OL  
 【全頁数】13  
 (21)【出願番号】特願平10-290541  
 (22)【出願日】平成10年10月13日(1998. 10. 13)  
 (71)【出願人】  
 【識別番号】000003768  
 【氏名又は名称】東洋製罐株式会社  
 【住所又は居所】東京都千代田区内幸町1丁目3番1号  
 (71)【出願人】  
 【識別番号】000003160  
 【氏名又は名称】東洋紡績株式会社  
 【住所又は居所】大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号  
 (72)【発明者】  
 【氏名】丸橋 吉次  
 【住所又は居所】神奈川県横浜市港北区日吉本町6-35-5  
 (72)【発明者】  
 【氏名】濱田 和久  
 【住所又は居所】神奈川県横浜市西区西戸部町2-206  
 (72)【発明者】  
 【氏名】原 厚  
 【住所又は居所】滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内  
 (72)【発明者】  
 【氏名】松井 義直  
 【住所又は居所】滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内  
 (74)【代理人】  
 【識別番号】100067183  
 【弁理士】  
 【氏名又は名称】鈴木 郁男  
 【ターマコード(参考)】

4F201  
 4F207  
 4F208

【Fターム(参考)】

4F201 AA24C AA24D AR02 AR06 AR09 AR20 BA03 BC01 BC03 BC12 BD04 BK13 BK26 BK36 BK74 BM05 BM11 BN18 BN:  
 4F207 AA24C AA24D AR02 AR06 AR09 AR20 KA01 KA17 KK04 KK13 KL43 KM14  
 4F208 AA24C AA24D AR02 AR06 AR09 AR20 LA08 LB01 LG01 LG24 LG28 LH12

(57)【要約】  
 【課題】低減されたアセトアルデヒド含有量、優れた色相及び満足すべき固有粘度(IV)を有する熱可塑性ポリエステルプリフォームを、溶融重合による熱可塑性ポリエステルの溶融物から短時間の処理で製造しうる方法を提供するにある。  
 【解決手段】溶融重合された熱可塑性ポリエステルの溶融物を、熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)を実質上増大させることなく、アセトアルデヒドの濃度を脱気処理で減少させ、処理後の溶融物をプリフォームに成形することを特徴とする熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融重合された熱可塑性ポリエステルを、熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)を実質上増大させることなく、アセトアルデヒドの濃度を脱気処理で減少させ、処理後の溶融物をプリフォームに成形することを特徴とする熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

【請求項2】 熱可塑性ポリエステルの溶融温度以上で且つ320℃以下の温度で、0.01～10torrの減圧下で、0.1～10分の短時間でアセトアルデヒドの脱気処理を行うことを特徴とする請求項1記載の熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法【請求項3】 脱気処理を、スクリー回転数が50～250rpmで且つ脱気のための場所がL/Dで10～60のベント付き二軸押出機中で行うことを特徴とする請求項1または2記載の熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

【請求項4】 成形したプリフォームの固有粘度(IV)が0.65以上で0.75未満であることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

【請求項5】 成形したプリフォームのアセトアルデヒド濃度がポリエステル基準で25ppm以下であることを特徴とする請求項1乃至4の何れかに記載の製造方法。

【請求項6】 成形したプリフォームが、カラーb値が4以下であるものであることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記載の熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

【請求項7】 脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物の固有粘度(IV)が0.65乃至0.75dl/gで、アセトアルデヒド濃度がポリエステル基準で20乃至80ppmであることを特徴とする請求項1乃至6の何れかに記載の熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

【請求項8】 脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物が、カラーb値が4以下であるものであることを特徴とする請求項1乃至7の何れかに記載の熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

【請求項9】 脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物が、リン元素の含有量がポリエステル基準で1～1000ppmであるものであることを特徴とする請求項1乃至8の何れかに記載の熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

【請求項10】 脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物が、酸価が20～80当量/tonであるものであることを特徴とする請求項1乃至9の何れかに記載の熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボトル等の容器の製造に使用される熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法に関するもので、より詳細には溶融重合された熱可塑性ポリエステルの溶融物から、香味保持性に優れたボトルを形成する熱可塑性ポリエステルプリフォームを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】延伸ブロー成形によるポリエステルボトル(PETボトル)は今日では一般化しており、その優れた透明性と適度なガスバリアー性により、液体洗剤、シャンプー、化粧品、醤油、ソース、その他の液体調味料等の液体商品の外に、ビール、コーラ、サイダー等の炭酸飲料や、果汁、ミネラルウォーター等の他の飲料容器に広く使用されている。

【0003】ポリエステルボトルの成形に際しては、ポリエステルの射出成形により、最終容器より寸法のかかなり小さい且つポリエステルの非晶質である有底プリフォームを予め形成し、このプリフォームをその延伸温度に予備加熱し、ブロー金型中で軸方向に引張延伸すると共に、周方向にブロー延伸する方法が採用されている。

【0004】ボトルに使用されるポリエステルには、ボトルの強度を十分に発現すること、色相が優れていること、透明感に優れていることなどの特性の他に、内容物のフレーバー(香味)に影響を与えるアセトアルデヒド(AA)の含有量の少ないことが要求される。

【0005】この要求を満足させるために、ボトル用のPET樹脂の多くは、固相重合法によって製造されている。この方法では、予め溶融重合法で得られたPET樹脂を、その融点より30～60℃低い温度で、空気或いは不活性ガス気流下、または真空中に長時間反応させる。この固相重合法では、溶融重合に比べて、反応温度が低温であり、熱分解による着色が少なく、また、分解生成物であるアセトアルデヒド(AA)がPET樹脂から除去されるという利点がある。

【0006】一方、溶融重合法によるPET樹脂から、アセトアルデヒドの除去と縮重合とを行い、直接プリフォームを製造することも既に知られている。例えば、特開平8-238643号公報には、ポリエチレンテレフタレート及び/またはそのコポリエステルの溶融体からボトルプリフォームを製造するための縮合射出成形法であって、重縮合反応由来の極限粘度数0.5～0.75dl/gを有するポリエステル溶融体の連続流または部分流に不活性ガスを任意に注入し、その後溶融体のアセトアルデヒド含量を溶融後縮合反応器中、285～260℃の温度範囲、減圧下に10ppm未満、好ましくは5ppm未満にし、極限粘度数を0.75～0.95dl/gにすることを滞留時間60分間未満で行い、その後すぐに該溶融体を射出成形装置に所望であれば運搬装置によって誘導し、プリフォームに加工することを特徴とする縮合射出成形法が記載されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、固相重合法では、重縮合反応後のアセトアルデヒド含有量の高い溶融ポリエステル樹脂を冷却し、通常チップ状の形態へ固相化し、更に固相重合を行うという操作が必要であり、工程数が長く、操作が煩雑であるという不利益がある。更に、溶融ポリエステルが有する熱エネルギーが冷却により失われ、またプリフォームの成形のために、チップを最溶融しなければならぬなど、熱エネルギーの無駄がある。

【0008】前述した提案にみられる縮合射出成形法は、溶融重合で得られるポリエステル溶融物から、アセトアルデヒド濃度を低減させると共に、ポリエステルの固有粘度(IV)を増大させ、これを直ちにプリフォームへの射出成形に利用するという着想において優れたものであるが、固有粘度(IV)を上げるために、後縮重合反応器中で30～60分という滞留時間を必要とし、生産性の観点から問題である。また、滞留時間が長いために樹脂が着色するといった問題があった。

【0009】従って、本発明の目的は、低減されたアセトアルデヒド含有量、優れた色相及び満足すべき固有粘度(IV)を有する熱可塑性ポリエステルプリフォームを、溶融重合による熱可塑性ポリエステルの溶融物から短時間の処理で製造する方法を提供するにある。本発明の他の目的は、溶融重合法による熱可塑性ポリエステルの溶融物が有する固有粘度(IV)を実質的に低減させることなく、また該ポリエステルの着色を生じることなしに、前記溶融物中に含まれるアセトアルデヒド含有量を低減させることが短時間の処理で可能であり、その結果ポリエステルプリフォームの生産性を顕著にしかも低エネルギーコストで可能にする方法を提供するにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、溶融重合された熱可塑性ポリエステルの溶融物を、熱可塑性ポリエス

テルの固有粘度(IV)を実質上増大させることなく、アセトアルデヒドの濃度を脱気処理で減少させ、処理後の溶融物をプリフォームに成形することを特徴とする熱可塑性ポリエステルプリフォームの製造方法が提供される。本発明の製造方法においては、1. 熱可塑性ポリエステルの溶融温度以上で且つ320℃以下の温度で、0.01～10torrの減圧下で、0.1～10分の短時間でアセトアルデヒドの脱気処理を行うこと、2. 脱気処理を、スクリー回転数が50～250rpmで且つ脱気のための場所がL/Dで10～60のバント付き二軸押出機中で行うこと、3. 成形したプリフォームの固有粘度(IV)が0.65以上で0.75未満であること、4. 成形したプリフォームのアセトアルデヒド濃度がポリエステル基準で25ppm以下であること、5. 成形したプリフォームが、カラーb値が4以下であるものであること、6. 脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物の固有粘度(IV)が0.65乃至0.75dl/gで、アセトアルデヒド濃度がポリエステル基準で20乃至80ppmであること、7. 脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物が、カラーb値が4以下であるものであること、8. 脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物が、リン元素の含有量がポリエステル基準で1～1000ppmであるものであること、9. 脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物が、酸価が20～80当量/tonであるものであること、が好ましい。

【0011】

【発明の実施形態】本発明のプリフォームの製造工程を示す図1において、この製造方法に用いる装置は、ポリエステルの連続溶融重合装置1、アセトアルデヒド除去装置2、プリフォーム成形装置4からなっている。溶融重合装置1で重合されたポリエステルの溶融物は、連続的にアセトアルデヒド除去装置2に送られ、脱気条件下におくことにより、ポリエステル溶融物中のアセトアルデヒドを除去する。アセトアルデヒドが除去されたポリエステル溶融物は、除去装置2から搬送されて(必要によっては、連続搬送装置3により、ポリエステル溶融物を除去装置2から搬送できる)、プリフォーム成形装置4に供給され、ボトル形成用のプリフォーム5に成形される。

【0012】本発明の方法では、溶融重合された熱可塑性ポリエステルの溶融物を、熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)を実質上増大させることなく、アセトアルデヒドの濃度を脱気処理で減少させることが、短時間でアセトアルデヒド除去処理を可能にし、プリフォームの色相を良好な状態に維持するために重要である。

【0013】即ち、ポリエステル溶融物中に含まれるアセトアルデヒドの抜け易さは、ポリエステルの固有粘度(IV)と密接に関連しており、固有粘度(IV)が高いほど抜けにくくなる。本発明は、アセトアルデヒドを有効に除去できる溶融脱気処理時間が、ポリエステルの固有粘度(IV)を実質的に増大させないような時間範囲内に存在することを見出したものである。この点について説明すると、溶融脱気処理時間とポリエステル溶融物中のアセトアルデヒド濃度との関係は、溶融脱気処理時間と共にアセトアルデヒド濃度は単調に低下するが、低下の程度は時間と共に次第に小さくなり、最終的に飽和する傾向がある。一方、溶融脱気処理時間とポリエステルの固有粘度との関係は、時間の短いうちは固有粘度の増大は殆どないが、ある時間を経過すると縮重合により固有粘度が処理時間と共に増大するようになる。本発明は、ポリエステルの固有粘度が実質上増大しない短時間の溶融脱気処理で溶融物中のアセトアルデヒドを低減させるものである。

【0014】本発明によれば、かくして、溶融重合法によるポリエステルの溶融物を用いながら、ポリエステルの固有粘度を低下させずに、またその色相を低下させずに、アセトアルデヒド濃度が低減されたボトル形成用のプリフォームを製造することができ、このプリフォームを用いることにより、優れた香味保持性、色相及び強度の組合せを有するボトルを製造することができる。

【0015】また、本発明の方法によれば、ポリエステル溶融物の脱気処理によるアセトアルデヒド除去が著しく短時間で行われるので、生産性が高く、装置及び運転コストが低くて済むと共に、溶融法によるポリエステルのチップへの固化、固相重合、プリフォームへの成形のための再溶融等が一切不要となるので、工程を簡略化し、エネルギーコストを節約できるなど、多くの利点を有する。

【0016】[ポリエステル]本発明に用いるポリエステル樹脂は、実質的に1種以上の芳香族ジカルボン酸成分を主体とするカルボン酸成分と、1種以上のグリコール成分を主体とするアルコール成分とから誘導されたポリエステル樹脂であり、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエチレンナフタレート(PEN)等が代表例であり、ポリエチレンテレフタレートが好適なものである。

【0017】上記ポリエチレンテレフタレートは、主たる繰返し単位としてエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステル樹脂であり、好ましくは95モル%以上含む線状ポリエステル樹脂である。

【0018】前記ポリエチレンテレフタレートに共重合で組み込まれるジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体;p-オキシ安息香酸、オキシカプロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体;アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0019】前記ポリエチレンテレフタレート中に共重合で組み込まれるグリコール成分としては、ジエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物等の芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0020】さらに、ポリエチレンテレフタレートからなるポリエステル樹脂中に組み込むことのできる多官能化合物からなるその他の共重合成分としては、酸成分として、トリメリット酸、ピロメリット酸等を挙げることができ、また、グリコール成分としてグリセリン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。これらの多官能化合物からなる共重合成分の使用量は、ポリエステル樹脂が実質的に線状を維持する程度でなければならない。

【0021】[溶融重合]本発明に用いるポリエステルは、それ自体公知の任意の溶融重合法で製造される。各原料は、エステル化触媒の存在下でエステル化された後、重合用触媒の存在下で液相重合され、所定の分子量まで到達させる。製造方法としては回分方式、連続方式(単缶方式、多段方式)が挙げられるが、以下にはポリエチレンテレフタレートを例にして連続・多段方式での好ましい製造方法の一例について説明するが、勿論この例に限定されない。

【0022】まず、テレフタル酸またはそのエステル誘導体1モルに対して1.02～1.4モル、好ましくは1.03～1.3モルのエチレングリコールが含まれたスラリーを調整し、これをエステル化反応工程に連続的に供給する。

【0023】エステル化反応は、少なくとも2個のエステル化反応器を直列に連結した多段式装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを精留塔で系外に除去しながら実施する。第1段目のエステル化反応の温度は240～270℃、好ましくは245～265℃、圧力は150～2000torr、好ましくは300～1200torrである。最終段目のエステル化反応の温度は通常250～280℃、好ましくは255～275℃であり、圧力は通常0.1～1200torr、好ましくは0.5～1000torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は第1段目の条件から最終段目の条件に段階的に変化するように設定することが好ましい。最終段目でのエステル化反応率は90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。これらのエステル化工程により分子量500～5000程度の低次縮合物が得られる。

【0024】上記エステル化反応は、Zn、Cd、Mn、Co、Ca、Baなどの脂肪酸塩、炭酸塩や金属MgやPb、Zn、Sb、Ge酸化物等の触媒を用いると反応を加速することができる。特に原料としてジメチルテレフタレートを用いる場合は触媒を

添加することが好ましい。原料としてテレフタル酸を用いる場合は無触媒でも反応を行うことができる。

【0025】また、エチレングリコールが2量体化してジエチレングリコールが発生し、主鎖中にジエチレングリコールが共重合され、樹脂の強度を低下させることがある。これを防止するために、トリエチルアミン、トリ $n$ -ブチルアミン、ベンジルメチルアミンなどの第3級アミン、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラ $n$ -ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウムなどの水酸化第4級アンモニウムおよび炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、酢酸ナトリウムなどの塩基性化合物を少量添加することも好ましい。ポリエチレンテレフタレートの主鎖中のジオキシエチレンテレフタレート成分単位の割合は全ジオール成分に対して5モル%以下が好ましい。

【0026】次いで得られた低次縮合物は多段階の液相重縮合工程に供給される。重縮合反応条件は、第1段階目の重縮合の反応温度は250～290℃、好ましくは260～280℃であり、圧力は500～20torr、好ましくは200～30torrである。最終段階の重縮合反応の温度は265～300℃、好ましくは275～295℃であり、圧力は10～0.1torr、好ましくは5～0.5torrである。3段階以上で実施する場合には、中間段階のエステル化反応の反応条件は第1段階目の条件から最終段階目の条件に段階的に変化するように設定することが好ましい。これらの重縮合反応工程の各々において到達される極限粘度(IV)上昇の割合は滑らかに分配されることが好ましい。

【0027】重縮合反応には、重縮合触媒を用いる。触媒として二酸化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ $n$ -ブトキシドなどのゲルマニウム化合物、三酸化アンチモンなどのアンチモン触媒およびチタニウムテトラブトキシドなどのチタン触媒が好ましい。これらの触媒の中では、色相、透明性の面からは二酸化ゲルマニウム化合物が好ましく、また、結晶性が早いこと、価格面を考慮すると三酸化アンチモンが好ましい。触媒の量としては全出発原料に対して金属元素の重量として0.0005～0.2重量%、好ましくは0.001～0.1重量%である。触媒はエステル化反応工程時に予め添加しても、重縮合反応工程時に添加してもよい。

【0028】本発明では、脱気処理前の熱可塑性ポリエステル溶融物の固有粘度(IV)が0.65乃至0.75dl/gで、アセトアルデヒド濃度がポリエステル基準で25ppm乃至80ppmであることが好ましい。

【0029】脱気処理前のポリエステル、溶融重合によるポリエステルの固有粘度が上記範囲を上回ると、脱気処理を行っても、最終プリフォームのアセトアルデヒド濃度を25ppm以下に抑制することが困難となり、このプリフォームから形成されるボトルは香味保持性に問題を生じるおそれがある。一方、このポリエステルの固有粘度が上記範囲を下回ると、このプリフォームから形成されるボトルの機械的性質、例えば引っ張り強度、耐クリープ性、剛性、耐衝撃性などが、上記範囲内にある場合に比して低下するようになる。

【0030】一方、溶融重合法によるポリエステル溶融物中のアセトアルデヒド濃度が25ppm以下であることはあり得なく、一般に30ppm以上である。しかしながら、このアセトアルデヒド濃度が80ppmを上回ると、本発明の脱気処理を行っても、プリフォームのアセトアルデヒド濃度を25ppm以下に抑制することが困難となり、ボトルの香味保持性の点で好ましくない。

【0031】本発明に用いる脱気処理前の熱可塑性ポリエステルは、カラーb値が、4以下、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下、特に好ましくは2.0以下、最も好ましくは1.5以下であるものがよい。カラーb値が4を越えると、肉眼でも最終プリフォームの着色が強く感じられ、好ましくない。尚、ポリエステル溶融物のカラーb値の調節は、後述する手段で行うことができる。

【0032】脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物は、リン含有化合物の含有量(リン元素として)がポリエステル基準で1～1000ppmであるものが好ましい。より好ましくは10～500ppm、さらに好ましくは20～300ppmである。

【0033】一般に、ベント付き押出機を用いて樹脂から脱アルデヒドを行った場合、従来の溶融重合や溶融重合後固相重合を行った場合と比較して、樹脂の着色がかなり強くなる。これはベント付き押出機を用いて樹脂から脱アルデヒドを行った場合の特徴的な現象であり、押出機のスクリュウとパレルとの剪断発熱、パレルのヒーター部の加熱による局部的な温度上昇、減圧していてもパレル接続部から空気が漏れ入るため、樹脂が酸素にさらされ易くなっていること、などにより樹脂が劣化するためと考えられる。

【0034】リン含有化合物を添加することにより、上記の着色問題を効果的に防止することができる。リンの含有量が1ppm未満の場合は着色防止効果が十分ではない。リンの含有量が1000ppmを越えると安定剤としての効果が飽和するだけでなく、反応速度の低下等の問題が発生する。

【0035】リン含有化合物としては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ $n$ -ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸エステル類、トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類、メチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェートなどの酸性リン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などが好ましい例として挙げられる。リン含有化合物はエステル化反応工程時に添加しても、重縮合反応工程時に添加してもよい。さらにはベント付き押出機内、あるいはベント付き押出機に供給するまでの工程のいずれに添加しても良い。もちろん各工程別に逐次添加してもかまわない。

【0036】脱気処理前の熱可塑性ポリエステルの溶融物は、酸価が20～80当量/ton、好ましくは25～75当量/ton、より好ましくは30～70当量/ton、さらに好ましくは33～65当量/ton、特に好ましくは35～60当量/tonであるものがよい。

【0037】酸価が20当量/tonより低い場合は、樹脂分解によるアルデヒド発生量が多くなり、プリフォームのアセトアルデヒド量を25ppm以下にするためのベント付押出機の性能を一段と高める必要が生じたり、長時間のベント付押出機中での処理が必要となったり、経済的でなかったり、また成形工程でのアルデヒド発生量が多く、結果として成形品のアルデヒド含有量が多くなったりする。

【0038】また、酸価が80当量/tonを越えると、重縮合の反応速度が遅くなり、所望とする固有粘度に到達するまでの重縮合反応機中での滞留が長くなるという問題があり、樹脂の着色が起こったり、樹脂分解による不純物が多くなったりする。このように、本発明では樹脂の酸価を適正に調整することにより、アセトアルデヒドの発生量と重合速度とのバランスを取り、効率よく低アセトアルデヒド量、高分子量のポリエステル樹脂を得ることができる。

【0039】酸価の調整は、重縮合反応によるポリエステル樹脂の製造工程で仕込みの酸/ジオール比を調整することにより行うことができる。反応後期に酸成分を追加する、反応終了前に酸無水物等を添加し、末端をカルボン酸とする等の公知の任意な方法をとることが出来る。

【0040】また、本発明に用いるポリエステル樹脂には、アルカリ金属、アルカリ土類金属、Zn、Mn、Coから選ばれた少なくとも一種類以上の金属元素を含有する化合物、特にMg、Ca、Zn、Mn、Co、から選ばれた少なくとも一種類以上の金属元素を含有する化合物の一種以上が含まれていることが好ましい。これらの成分を含有することで、さらに透明性、色調を高品位なものにすることができる。これら化合物の含有量は、各元素の重量を合計した値としてポリエステル樹脂に対し、1～1000ppm、さらには3～500ppm、特に5～300ppmであることが好ましい。

【0041】一般に、溶融重合後の樹脂を固相状態を経ずに直接プリフォームに成形する場合には、固相状態を経た樹脂と比較して昇温結晶化温度が高くなり、例えば口部を熱結晶化させるボトル用プリフォームなどでは、口部の昇温結晶化温度が180℃を越えプリフォームの生産性が劣る場合がある。リン元素含有化合物および上記金属元素含有化合物を添加することにより、樹脂を結晶化処理の際に必要な昇温結晶化温度を140～180℃に低くすることができ

る。

【0042】これは、固相状態(チップ状)で供給される樹脂は、樹脂乾燥工程で結晶化しやすい樹脂の微粉末が存在すること、樹脂乾燥工程のチップ端面が結晶化すること、樹脂搬送時によるチップ同士の接触衝撃によるチップの結晶化、等により樹脂自身があらかじめ若干結晶化していること、固相重合を行った樹脂は結晶化処理を行うことなどにより、結晶化しやすい状態にあるものに比べ、溶融重合からそのまま成型品にする場合にはこれらの結晶化促進の要因が無いためであると考えられる。

【0043】これに対して、樹脂にリン元素含有化合物および金属元素含有化合物を添加することにより、これらの成分、特に金属イオンが結晶核となり、結晶促進効果をもたらすと考えられる。

【0044】[溶融脱気処理]本発明によれば、溶融重合により形成された熱可塑性ポリエステルを、ポリエステルの固有粘度を実質上増大させることなく、アセトアルデヒドの濃度を脱気処理で減少させる。

【0045】脱気処理は、熱可塑性ポリエステルの溶融温度以上で且つ320℃以下の温度で、0.01～10torrの減圧下で、0.1～10分の短時間でアセトアルデヒドを除去するように行うのがよい。脱気処理時の樹脂温度は250℃～290℃の範囲にあることが好ましい。滞留時間は10分以下が好ましく、より好ましくは5分以下、さらに好ましくは4分以下、特に好ましくは3分以下、最も好ましくは2分以下である。

【0046】脱気処理は、ポリエステル樹脂の着色を防止するために、可及的に短時間で行うべきであり、このためには、上記の温度及び減圧下に処理を行うべきである。減圧の際の圧力が上記範囲を上回ると、アセトアルデヒドを有効に除去することが困難となり、ポリエステル樹脂の色相も低下する傾向がある。また、処理時の樹脂温度が上記範囲を上回ると、やはりアセトアルデヒドを有効に除去することが困難となり、ポリエステル樹脂の色相も低下する傾向がある。

【0047】脱気処理に用いる装置は、溶融樹脂の混練とアセトアルデヒドの脱気とが有効に行われるものであれば、特に制限されないが、アセトアルデヒドの除去効率の点で、ベント付き押出機が好適である。ベント付き押出機としては、1軸押出機、2軸押出機のいずれも使用可能であるが、攪拌の効率がよく、アセトアルデヒドの低減効率から2軸押出機が好ましい。なお、2軸押出機のスクリュは噛み合い型、非噛み合い型、不完全噛み合い型のいずれでもよい、同方向、異方向回転のいずれでもよい。

【0048】脱気処理のための装置の設計及び運転条件も短時間の処理でアセトアルデヒドが効率よく行われるように設定され、スクリュ回転数が50～250rpmで且つ脱気のための場所がL/Dで10～60のベント付き二軸押出機中で行うことが最もよい。

【0049】本発明の脱気処理では、処理による固有粘度の低下も実質的になく、また固有粘度の増大も実質的にないため、脱気処理後の熱可塑性ポリエステルの固有粘度(IV)は0.65以上で0.75未満の範囲に維持されている。脱気処理後のポリエステルの固有粘度が上記範囲を下回る場合には、プリフォームから最終的に製造されるボトルの機械的特性、例えば引っ張り強度、耐クリープ性、耐衝撃性、剛性等が不十分なものとなる。一方、固有粘度が0.75以上となる場合には、残留するアセトアルデヒドの濃度が25ppmを越え、最終ボトルの香味保持性に対する悪影響があると共に、プリフォームの色相も低下するので好ましくない。

【0050】本発明の方法では、脱気処理後の固有粘度－脱気処理前の固有粘度の値が－0.1～0.15dl/gの範囲、より好ましくは－0.08～0.1dl/gの範囲、さらに好ましくは－0.05～0.07dl/gの範囲、最も好ましくは－0.05～0.05dl/gの範囲にあることが好ましい。

【0051】脱気処理後の固有粘度－脱気処理前の固有粘度の値が－0.1dl/gより低いと経済的でないばかりか、得られるポリエステルボトルの機械特性が不十分になる。また、脱気処理後の固有粘度－脱気処理前の固有粘度が0.15dl/gを越えると、ベント式押出機内での滞留の長時間化によって、生産性が悪くなるばかりか、カラーb値の悪化、AA値の増加などの悪影響が生じる。

【0052】本発明では、脱気処理後の熱可塑性ポリエステルの溶融物のアセトアルデヒド濃度がポリエステル基準で25ppm以下であることが重要である。即ち、脱気処理により溶融重合によるポリエステルのアセトアルデヒド濃度を上記範囲内に抑制することにより、最終ボトルの香味保持性を顕著に向上させることができる。なお、脱気処理後のアセトアルデヒド量－脱気処理前のアセトアルデヒド量の値は、一般に10ppm以上、特に20ppm以上であるのが好ましい。

【0053】本発明においては、脱気処理後の熱可塑性ポリエステルの溶融物は、脱気処理時の樹脂の着色劣化等が抑制されているため、カラーb値が4以下に抑制されているという特徴を有している。

【0054】なお、本発明において用いるポリエステル樹脂には必要に応じて着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、滑剤、核剤、離型剤などを本発明の目的を損わない範囲で添加することができる。

【0055】[溶融樹脂の搬送]本発明では、脱気処理された溶融ポリエステルを、ベント付き押出機から移送してプリフォーム成形機に供給する。即ち、押出機から押し出される溶融樹脂流は連続流であり、一方プリフォームの成形は射出成形機の場合、間欠的に行われるので樹脂流を間欠的流れに変換する必要がある。以下、この溶融樹脂流の変換の事例について説明する。

【0056】本発明の好適な一例では、ベント付き押出機とプリフォームの射出成形機との間にアキュムレータを設け、ベント付き押出機からの連続樹脂流を一旦アキュムレータに貯留し、貯留されたポリエステル溶融物を間欠的に射出成形機に供給することにより、連続樹脂流を間欠樹脂流に変換する。

【0057】この具体例に用いる装置の一例を示す図2において、この装置は大まかにいって、ベント付き押出機10と、アキュムレータ20と、プリフォーム用の射出成形機30とからなっている。ベント付き押出機10は、バレル11と、バレル内に回転可能に軸支されている2本のスクリュ12とを備えており、スクリュ12は変速機13を介して駆動用モータ14に連結されている。バレル11の一方の端部には、溶融重合装置(図示せず)からの溶融ポリエステルの供給部15が設けられ、他方の端部には脱気処理された溶融ポリエステルの排出部16が設けられている。バレル11には押出機内の溶融ポリエステルを減圧下に維持するための真空ベント17が設けられている。アキュムレータ20は、溶融ポリエステルの貯留するためのシリンダー21と、シリンダーと押出機の排出部16とを結ぶ供給路22と、シリンダーと射出成形機の樹脂入口32とを結ぶ樹脂排出路23とを備えている。シリンダー21には、昇降動可能なプランジャー24が設けられており、このプランジャー24を駆動するための流体圧装置25も設けられている。樹脂排出路23には、切換バルブ26が設けられている。射出成形機30は、溶融ポリエステルの貯留するための射出用シリンダー31と、射出用シリンダーとアキュムレータの樹脂排出路23とを結ぶ樹脂入口32と、射出用シリンダーと射出成形機のノズル先端33とを結ぶ樹脂射出路34とを備えている。射出用シリンダー31には、往復動可能なプランジャー35が設けられており、このプランジャー35を駆動するための流体圧装置36も設けられている。樹脂射出路34には、切換バルブ37が設けられている。

【0058】溶融重合装置から供給部15を経て押出機10内に供給される溶融ポリエステルは、スクリュ12で混練されながら真空ベント17からの減圧雰囲気中にさらされ、アセトアルデヒドの除去が行われながら、前進し、排出部16から押出機外に排出される。今、アキュムレータ20は樹脂貯留行程にあって、切換バルブ26は閉じており、一方射出成形機30は射出行程にあって、切換バルブ37は開いている。排出部16から排出されるポリエステル、溶融物は樹脂供給路22を通過して、アキュムレータ20のシリンダー21内に貯留され、プランジャー24は上昇する。次いで、アキュムレータ20は樹脂押出行程に切り替えられ、切換バルブ26は開き、一方射出成形機30は樹脂貯留行程に切り替えられ、切換バルブ37は閉じる。アキュムレータ20のプランジャー24が下降し、シリンダー21内の溶融ポリエステルの排出路23及び



入口32を経て射出成形機30の射出用シリンダー31内に押し出す。射出用プランジャー35は後退する。射出用シリンダー31が樹脂で充填すると、アキュムレータ20は樹脂貯留行程に切り替えられ、切換バルブ26は閉じ、一方射出成形機30は樹脂射出行程に切り替えられ、切換バルブ37は開く。射出用プランジャー35が前進し、射出用シリンダー31内のポリエステル溶融物をノズル先端及びゲート(図示せず)を通して、プリフォーム成形用金型に射出し、これによりプリフォームを成形する。かくして、図2で説明した樹脂の供給方式を採用すると、連続樹脂流を間欠樹脂流に変換し、ロスタイムなしにプリフォームの成形を行いうことがわかる。

【0059】好適な他の例では、ベント付き押出機の樹脂排出部に溶融物の分配装置を設けると共に、この分配装置に複数個の射出成形機を接続し、溶融ポリエステルを各射出機に順に分配することにより、連続樹脂流を間欠樹脂流に変換する。

【0060】この態様の具体例を示す図3において、ベント付き押出機10の樹脂排出部16には、樹脂溶融物分配装置50が設けられていると共に、その周りには、複数個(図においては4機)の射出成形機30a、30b、30c、30dが配置される。溶融物分配装置50と各射出成形機30a、30b、30c、30dとは、樹脂供給用チャンネル51a、51b、51c、51dによって連結される。分配装置50はロータリバルブと同様な構造を有するものであってよく、これが回転することにより、各チャンネルの開閉が間欠的に行われる。

【0061】好適なさらに他の例においては、押出機により、溶融物を連続的に押し出すと共に、これを切断して、溶融状態にあるプリフォーム用の前駆成形体を製造し、この前駆成形体を圧縮成形機のキャビティ型に投入し、これをコア型で圧縮成形する。圧縮成形金型を回転ターレット上に周状に多数配置させると、間欠的ではあるが連続に近い状態で、プリフォームを高効率で成形することが可能となる。

【0062】【プリフォームの成形】本発明の製造方法によるプリフォームは、この例に限定されないが、図4で60に示すような形状を有しており、このプリフォーム60は、首部61、胴部62及び閉塞底部63から成っており、首部61には、ネジ等の蓋締結機構及び容器保持のためのサポートリング等が設けられている。首部61は最終ボトルの首部ともなるものである。また、射出成形によるプリフォームの場合には、閉塞底部63の中心には、ゲート残部64が存在している。

【0063】ポリエステル溶融物のプリフォーム60への成形には、射出成形を用いることができる。即ち、ポリエステル溶融物を冷却された射出型中に射出して、過冷却された非晶質のポリエステルのプリフォームに成形する。

【0064】射出機としては、射出プランジャーを備えたそれ自体公知のものが使用され、ノズル、スプルー、ゲートを通して前記ポリエステルを射出型中に射出する。これにより、ポリエステル等は射出型キャビティ内に流入し、固化されて延伸ブロー成形用のプリフォームとなる。

【0065】射出型としては、プリフォーム形状に対応するキャビティを有するものが使用されるが、ワンゲート型或いはマルチゲート型の射出型を用いるのがよい。

【0066】射出条件は、成形時において、樹脂からアセトアルデヒドへの分解を生じるのを防ぐため、マイルドな射出条件が好ましく、一般に、射出温度は270乃至310℃、圧力は28乃至110kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

【0067】【延伸ブロー成形】本発明によるプリフォームは、これを延伸ブロー成形することにより、ボトルに成形できる。即ち、このプリフォームを延伸温度に加熱して延伸成形を行う。

【0068】延伸のための加熱温度は、85乃至135℃の範囲にあることが好ましい。即ち、上記温度範囲よりも低いときには円滑な延伸成形操作を行うことが困難となって、マイクロボイド等の発生が著しくなり、一方上記範囲よりも高い場合には延伸時に偏肉が生じたり、また、胴部の熱結晶化による白化が生じるようになる。この意味で、延伸のための加熱温度は上記範囲にあるのがよい。

【0069】耐熱ボトルや耐熱圧ボトルの場合には、容器口部の耐熱性、剛性を向上させるために、プリフォームの口部を熱結晶化させることができる。口部の熱結晶化は、一般に、延伸ブローに先立って、プリフォームの予備加熱前、予備加熱中、或いは予備加熱後に行うことが好ましい。

【0070】口部の熱結晶化の程度は、一般に1.362g/cm<sup>3</sup>以上(25%以上)の密度を与えるためのものであり、熱結晶化の条件としては、140乃至220℃の温度で、0.1乃至5分間加熱を行うことが好ましい。熱源としては、赤外線放射射体が特に適している。

【0071】ボトル等への二軸延伸ブロー成形は、一段法でも二段法でも行うことができる。延伸温度にあるプリフォームを、ブロー成形金型内で、或いはブロー成形金型を用いること無しに、軸方向に引っ張り延伸すると共に、流体吹き込みにより周方向に膨張延伸する。延伸倍率は、面積延伸倍率(容器外表面積/プリフォーム外表面積基準)を2.0乃至18.0倍、特に5.0乃至15.0倍とするのがよい。

【0072】引っ張り延伸は、軸方向に1.0乃至3.0倍程度が適当である。一方、用いる気体の圧力は、2kg/cm<sup>2</sup>以上、特に5乃至50kg/cm<sup>2</sup>の範囲内にあることが好ましい。加圧用流体としては、未加熱の空気或いは不活性気体でも、或いは加熱された空気或いは不活性気体でも使用し得る。

【0073】耐熱ボトルや耐熱圧ボトルの場合には、容器胴部の耐熱性、耐クリープ性を向上させるために、配向結晶化させることができ、この目的のために、ボトル成形の何れかの段階で熱固定を行うのがよい。

【0074】

【発明の効果】本発明によれば、溶融重合法によるポリエステルの溶融物を用いながら、ポリエステルの固有粘度を低下させずに、またその色相を低下させずに、アセトアルデヒド濃度が低減されたボトル形成用のプリフォームを製造することができ、このプリフォームを用いることにより、優れた香味保持性、色相及び強度の組合せを有するボトルを製造することができる。また、本発明の方法によれば、ポリエステル溶融物の脱気処理によるアセトアルデヒド除去が著しく短時間で行われるので、生産性が高く、装置及び運転コストが低くて済むと共に、溶融法によるポリエステルのチップへの固化、固相重合、プリフォームへの成形のための再溶融等が一切不要となるので、工程を簡略化し、エネルギーコストを節約できるなど、多くの利点を有する。

【0075】

【実施例】本発明を次の例によりさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。実施例中の測定は次のように行った。

【0076】1) 固有粘度(IV)

固有粘度(IV)は、フェノール:1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンの1:1混合溶媒(重量比)で1g/dLの濃度の試料を調製し、ウベローデ型粘度計にて30℃での落下時間を求め、次式により求めた。

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{(1 + 4K' \eta_{sp})}}{2K' C}$$

$$\eta_{sp} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}$$

ここで、 $[\eta]$  : IV (固有粘度、 $\text{dL/g}$ )

$\eta_{sp}$  : 比粘度 (—)

$K'$  : ハギンスの恒数(=0.33)

$C$  : 濃度 (=1 $\text{g/dL}$ )

$\tau$  : 試料の落下時間(sec)

$\tau_0$  : 溶媒の落下時間(sec)

【0077】2) アセトアルデヒド(AA)

試料1 $\text{g}$ を水2 $\text{mL}$ と共にガラスアンプルに封入し、160 $^{\circ}\text{C}$ のオイルバス中で2時間浸漬してAAを水抽出した後、水中のAA量をガスクロマトグラフにて測定し、樹脂中のAA量を計算した。

【0078】3) カラーb値( $\text{Co-b}$ )

$\text{Co-b}$ の測定は、スガ試験機のUM-4カラーコンピュータを用いて行った。ポリエステル樹脂については、チップ状に切断したサンプルをガラスセルに密に充填し、反射法で測定した。プリフォームについては、縦に切断したサンプルを透過法で測定した。

【0079】4) 酸価試料0.5 $\text{g}$ をベンジルアルコール20 $\text{mL}$ に溶解し、クロロホルムを加え希釈する。1/50規定水酸化カリウム水溶液で滴定法により酸価を求めた。指示薬にはフェノールレッドを用いた。

【0080】5) リン含有量ポリエステル樹脂製造時の仕込量より計算した。

【0081】【実施例及び比較例】図2に示した装置を用い、熔融重合で得られたポリエステル樹脂を2軸押出機(スクリー径37 $\text{mm}$ 、スクリー有効長20~61)へ導入しAAを脱気処理した後、アキュムレータを介して接続されたプランジャー式射出成形機(プランジャー径45 $\text{mm}$ 、射出容積315 $\text{cm}^3$ )によりプリフォーム(52 $\text{g}$ )を製造した。原料ポリエステル樹脂の組成、2軸押出機の成形条件、アキュムレータと射出成形機の成形条件、及び得られた結果を表1、2に示す。

【0082】

【表1】

			実 施 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8
原 料	A A	p p m	6 0	8 0	4 0	6 0	6 0	6 0	6 0	6 0
	I V	dL/g	0.72	0.65	0.75	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
	リン含有量	p p m	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0
	C o - b	—	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
	酸 価	eq/ton	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2
2 軸押出機 成形条件	スクリー有効長	—	3 8	3 8	3 8	2 0	6 1	3 8	6 1	3 8
	真空長	—	2 0	2 0	2 0	1 0	4 2	2 0	4 2	2 0
	温 度	$^{\circ}\text{C}$	275	275	275	275	275	275	275	300
	減圧度	Torr	3	3	3	3	3	1 0	3	3
	回転数	r p m	100	100	100	100	100	100	5 0	250
	処理時間	m i n	3	3	3	2	5	3	1 0	1.2
アキュムレータ	温 度	$^{\circ}\text{C}$	280	280	280	280	280	280	280	290
射出成形機 成形条件	温 度	$^{\circ}\text{C}$	280	280	280	280	280	280	280	290
	サイクル	s e c	3 5	3 5	3 5	3 5	3 5	3 5	3 5	2 8
プリフォーム	A A	p p m	2 3	2 2	2 4	2 3	2 1	2 4	2 2	2 4
	I V	dL/g	0.73	0.69	0.75	0.72	0.73	0.71	0.72	0.70
	C o - b	—	1.5	1.3	1.9	1.2	2.3	3.2	3.5	3.5

【0083】

【表2】



			比 較 例								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
原 料	A A	p p m	115	5 0	7 5	6 0	6 0	6 0	6 0	6 0	6 0
	I V	dL/g	0.72	0.60	0.78	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72	0.72
	リン含有量	p p m	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	5 0	0	5 0
	C o - b	-	0.7	0.7	1.3	0.7	0.7	0.7	0.7	1.2	3.3
	酸 価	eq/ton	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	9 0
2 軸押出機 押出条件	スクリュ有効長	-	2 0	2 0	2 0	6 1	3 8	3 8	3 8	3 8	3 8
	真空長	-	2 0	2 0	2 0	4 8	2 0	2 0	( 0 )	2 0	2 0
	温 度	℃	275	275	275	275	325	275	275	275	275
	減圧度	Torr	3	3	3	3	3	3 0	(常圧)	3	3
	回転数	r p m	100	100	100	4 0	300	100	100	100	100
	処理時間	m i n	3	3	3	1 5	1	3	3	3	3
アキュムレータ	温 度	℃	280	280	280	280	310	280	280	280	280
射出成形機 成形条件	温 度	℃	280	280	280	280	310	280	280	280	280
	サイクル	s e c	3 5	3 5	3 5	4 0	2 4	3 5	3 5	3 5	3 5
プリフォーム	A A	p p m	3 0	2 0	2 8	2 7	3 8	4 0	7 0	2 2	2 4
	I V	dL/g	0.73	0.64	0.77	0.70	0.67	0.70	0.62	0.70	0.70
	C o - b	-	2.4	1.3	4.1	4.2	4.5	2.8	5.4	5.1	4.8

## 【図面の簡単な説明】

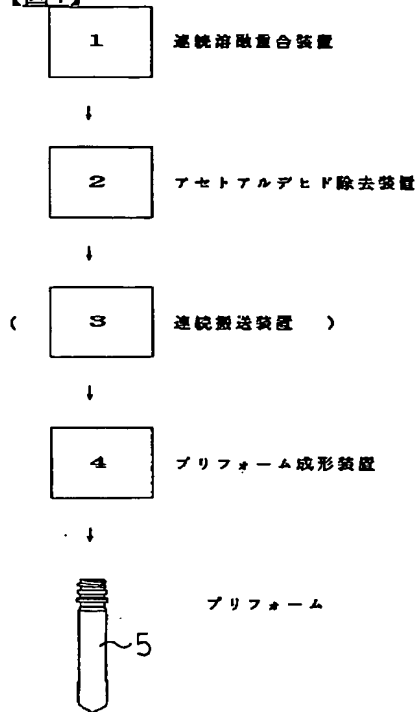
- 【図1】 本発明の製造方法の工程図である。  
【図2】 本発明の実施例で用いた装置の側断面配置図である。  
【図3】 本発明で用いる装置の他の例の側面配置図である。  
【図4】 本発明によるプリフォームの一例の側面図である。

## 【符号の説明】

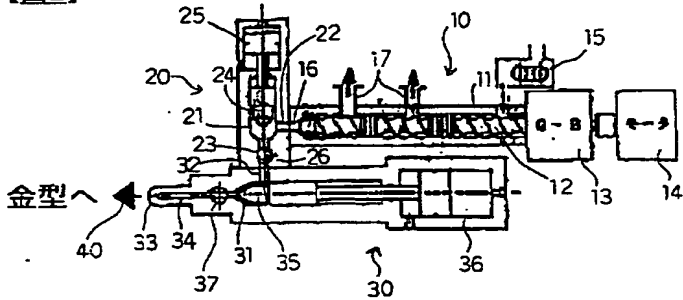
- 1 ポリエステルの連続溶融重合装置  
2 アセトアルデヒド除去装置  
3 連続搬送装置  
4 プリフォーム成形装置  
10 ベント付き押出機  
11 バレル  
12 スクリュー  
13 変速機  
14 駆動用モータ  
15 溶融ポリエステルの供給部  
16 溶融ポリエステルの排出部  
17 真空ベント  
20 アキュムレータ  
21 シリンダー  
22 供給路  
23 樹脂排出路  
24 昇降動可能なプランジャー  
25 流体圧装置  
26 切換バルブ  
30 射出成形機  
31 射出用シリンダー  
32 樹脂入口  
33 ノズル先端  
34 樹脂射出路  
35 プランジャー  
36 流体圧装置  
37 切換バルブ  
50 樹脂溶融物分配装置  
51a、51b、51c、51d 樹脂供給用チャンネル  
60 プリフォーム  
61 首部  
62 胴部  
63 閉塞底部

## 64 ゲート残部

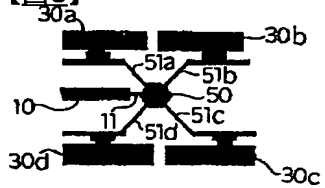
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

